

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 11 OCT 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Aktenzeichen:**

103 40 653.0

**Anmeldetag:**

03. September 2003

**Anmelder/Inhaber:**hte Aktiengesellschaft the high throughput  
experimentation company, 69123 Heidelberg/DE**Bezeichnung:**Katalysator zur Entfernung von Schadstoffen aus  
Abgasen von Mager-Motoren mit Ruthenium als  
Aktiv-Metall**IPC:**

F 01 N 3/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.****München, den 16. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag****Ebert**

hte Aktiengesellschaft the high  
throughput experimentation company

3. September 2003  
H37524 MR/sd

5

---

**Katalysator zur Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von  
Mager-Motoren mit Ruthenium als Aktiv-Metall**

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen Katalysator zur Entfernung von Schadstoffen aus den Abgasen von Mager-Motoren, der als Trägermaterial  $\text{ZrO}_2$  und/oder Ce/Zr Mischoxid und als Aktiv-Metall Ruthenium alleine oder in Verbindung mit mindestens einem weiteren Aktiv-Metall aus der Gruppe der Edelmetalle umfasst. Ferner kann der Katalysator Seltenerd-Oxide als Promotoren sowie weitere Übergangsmetalle bzw. Übergangsmetall-Verbindungen, wobei die Übergangsmetalle verschieden von Seltenerd-Oxiden und Edelmetallen sind, als Co-Promotoren aufweisen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren in Fett-Mager- und konstant mageren Betrieb unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators.

20

Der erfindungsgemäße Katalysator gewährleistet die Umsetzung der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) im Magermotorabgas im Fett-Mager Betrieb im Temperaturbereich zwischen 200 und 500°C und weist eine niedrigere Anspringtemperatur für die Umsetzung von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) auf. Der Katalysator ist thermisch sehr stabil und verschlechtert sich nach thermischer Alterung bei 700°C in Luft nur geringfügig. Er weist somit eine hohe Aktivität und thermische Stabilität auf.

25

Die wesentlichen Schadstoffe aus dem Abgas von Mager-Motoren sind Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) – Paraffine, Olefine, Aldehyde, Aromaten sowie Stickoxide (NO<sub>x</sub>), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und bei Dieselmotoren zusätzlich Rußpartikel, die den Kohlenstoff sowohl als Feststoff als  
5 auch in Form der sog. „volatile organic fraction“ (VOF) enthalten. Die Sauerstoffkonzentration im Dieselaabgas liegt je nach Betriebspunkt weitgehend zwischen 1,5 und 10 %.

Im Vergleich zu den Abgasen von Benzinmotoren weisen die Dieselaabgase wesentlich geringere Abgastemperaturen auf. Für den Teillastbetrieb liegen die Abgastemperaturen vor dem Katalysator im Bereich zwischen 120 und 300°C, die  
10 maximale Temperaturen im Volllastbetrieb erreichen 550 bis 650°C. Insbesondere für die Reinigung von Pkw Dieselaabgasen wird von den Oxidations- und DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren eine hohe Niedrigtemperaturaktivität gefordert; andererseits müssen sie eine hohe thermische Stabilität aufweisen, um einen Aktivitätsverlust bei hohen  
15 Temperaturen wie sie z.B. beim Volllastbetrieb auftreten, zu vermeiden.

Derzeit werden Diesel-Pkw und -Lkw, letztere jedoch nur in geringem Umfang, mit edelmetallhaltigen Oxidationskatalysatoren ausgerüstet, die in der Lage sind, CO und HC sowie in sehr geringem Maße auch Ruß zu CO<sub>2</sub> und Wasser umzusetzen. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen werden aufgrund des hohen Sauerstoffüberschusses im  
20 Abgas praktisch nicht verringert.

Trotz der großen Zahl an bereits bestehenden Lösungsansätzen, verbleiben dennoch viele Probleme, die für das Fachgebiet von besonderer Bedeutung sind; so  
25 insbesondere auch das in der vorliegenden Erfindung behandelte Problem der Verbesserung der Alterungsbeständigkeit von Katalysatoren und deren Resistenz gegen Deaktivierung durch Schwefel-Verbindungen. Dies gilt insbesondere für Katalysatoren, die zur Abgas-Reinigung in Kraftstoff-Motoren im nichtstöchiometrischen Bereich eingesetzt werden. Eine solche Betriebsweise liegt

beispielsweise Motoren zugrunde, die vorzugsweise im Magerbetrieb, d.h. bei Sauerstoff-Überschuss gefahren werden und die als ein besonders zukunftssträchtiger Motoren-Typ angesehen werden.

5 Für eine Übersicht über die  $\text{NO}_x$ -Katalyse ganz allgemein mit Referenzen zu den gebräuchlichsten Abgas-Katalysatoren und dem einschlägigen Stand der Technik zu  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren wird auf die DE 102 09 529.9 der Anmelderin und den darin zitierten Stand der Technik Bezug genommen. Dort wird auch eingehend auf die Probleme derartiger Abgaskatalysatoren eingegangen.

10

Die DE 198 36 249 betrifft ein Verfahren zum Stickoxid-Abbau im Abgas einer Verbrennungseinrichtung, bei dem die Verbrennungseinrichtung abwechselnd in Mager- und Betriebsphasen betrieben wird, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass die Stickoxide in den Mager-Betriebsphasen mittels einer direkten katalytischen  
15 Spaltungsreaktion abgebaut werden, die von einem Spalstkatalysator materialkatalysiert wird, das in den Fettbetriebsphasen regeneriert wird. Bezüglich der Zusammensetzung des innerhalb eines derartigen Verfahrens gut verwendbaren Katalysator wird lediglich angegeben, dass das dort verwendete Spalstkatalysatormaterial Wismut enthält.

20

Die EP 0 722 763 betrifft ein Adsorptionsmittel für  $\text{NO}_x$ , bei dem die als adsorbierende Komponenten verwendeten Oxide des Ru und/oder Ce auf einem Titanoxid-Trägermaterial aufgebracht sind. Das Titanoxid-Trägermaterial wird durch Zugabe einer Mangan-Verbindung zu amorphem Titandioxid und anschlie-  
25 Bendem Erhitzen desselben erhalten.

In der DE 10036886 wird ein Alkalimetall- und Seltenerdmetall-freier  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator beschrieben, der Rhodium bzw. eine Mischung aus Platin und Rhodium als Aktivkomponente(n) aufweist und eine sehr gute Tieftemperaturaktivität im Frischzustand aufweist. Keine Aussagen werden zur Dauerhaltbarkeit  
30 des Katalysators gemacht.

In der EP 1 036 591 wird ein NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator beschrieben, der wenigstens ein Element aus der Gruppe der Erdalkali-Alkali- oder Seltenerdelemente und mindestens ein Edelmetall, Pt, auf einem ersten Trägermaterial, enthält. Rh ist auf Zirkonoxid als zweites Trägermaterial abgeschieden. Es wird dargelegt, daß  
5 das Rh/ZrO<sub>2</sub> eine hohe Aktivität für die Wasser-Dampf-Reformierung aufweist und den Katalysator vor einer Vergiftung durch SO<sub>x</sub> schützt.

EP 1 010 454 beschreibt einen Speicherkatalysator, der sich aus einem Zirkonoxid/Alkalioxid Komposit sowie mindestens ein Edelmetall ausgewählt aus Pt, Pd, Rh enthält.

10 In der WO 02/22255 werden NO<sub>x</sub>-Katalysatoren vorgestellt, die mindestens ein Edelmetall ausgewählt unter Rhodium und Palladium bzw. deren Mischungen, Zirkonoxid und entweder Ceroxid, Praseodymoxid, Neodymoxid oder Mischungen daraus enthalten. Die Katalysatoren können Schichtstrukturen aufweisen, wobei die sich die obere Schicht weitgehend aus den zuvor genannten Elementen  
15 zusammensetzt und die untere Schicht ein Trägeroxid bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Silizium-Aluminiumoxid, Zeolith oder Mischungen daraus sowie Platin, Palladium, Rhodium oder Mischungen daraus enthält.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht im Lichte des Standes der Technik darin,  
20 einen neuen Drei-Wege-Katalysator bereitzustellen, der in einem Verfahren zur Abgasreinigung von internen Verbrennungsmotoren, die mindestens teilweise im Mager-Betrieb betrieben werden, eingesetzt werden kann. Dabei soll sichergestellt werden, dass insbesondere die bei NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren des Standes der Technik im Zuge der thermischen Alterung auftretende NO<sub>x</sub>-Aktivitätsminderung  
25 minimiert wird, sowie dass die Effizienz der im Stand der Technik beschriebenen Katalysatoren weiter erhöht wird.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch das Bereitstellen eines neuen Katalysators zur Abgasreinigung in Mager-Motoren, wobei der Katalysator mindestens die folgenden Komponenten (i) und (ii) umfasst:

- 5     (i)      $\text{ZrO}_2$  und/oder Ce/Zr Mischoxid als Trägermaterial und
- (ii)     Ruthenium als Aktiv-Metall alleine oder mit mindestens einem weiteren Aktiv-Metall, ausgewählt aus der Gruppe der Edelmetalle.

10    Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager- und konstant mageren Betrieb, wobei innerhalb dieses Verfahrens ein Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird.

15    Im Folgenden sollen wesentliche Begriffe, die für das Verständnis und die Interpretation der vorliegenden Erfindung von Bedeutung sind, definiert werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen ganz allgemein die generischen Begriffe "Alkalioxide", "Erdalkalioxide" bzw. "Seltenerd-Oxide" nicht nur die

20    stöchiometrischen Oxide, sondern auch die entsprechenden Carbonate, Hydroxide, Suboxide, Mischoxide sowie beliebige Mischungen von mindestens zwei der vorgenannten Substanzen. Unter dem Begriff "NO<sub>x</sub>-Speichermaterialien" sind entsprechend Alkalioxide und/oder Erdalkalioxide nach der gerade gegebenen Definition zu verstehen. Entsprechend sind unter dem Begriff "Übergangsmetalle"

25    auch die entsprechenden Oxide und Suboxide gemeint. Ferner gilt, dass alle als Element genannten (Edel-)Metalle auch die entsprechenden Oxide und Suboxide mit einschließen. „Edelmetalle“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen die Elemente Gold, Silber, Rhenium und die sogenannten Platinmetalle Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, sowie deren entsprechende Oxide und

30    Suboxide.

Verbrennungsmotoren sind thermische Energiewandler, die chemische Energie, gespeichert in Kraftstoffen, durch Verbrennung in Wärme und schlussendlich in mechanische Energie umwandeln. Für Motoren mit interner Verbrennung ist die in einem gasdichten und veränderlichen Arbeitsraum (z. B. einem Kolben) eingeschlossene Luft das im Sinne einer Wärmekraftmaschine definierte Arbeitsmedium und zugleich Träger des zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffes. Die Verbrennung erfolgt zyklisch, wobei sowohl der Kraftstoff als auch der (Luft)Sauerstoff vor jedem Zyklus neu beladen wird. Je nach Führung des Zyklus', z. B. beschrieben durch ein Carnotsches pV-Arbeitsdiagramm, kann thermodynamisch exakt zwischen Otto-Motor und Diesel-Motor unterschieden werden. Eine praktische Arbeitsdefinition dieser Motor-Typen wird unten gegeben.

Als ein wesentliches Kriterium zur Klassifizierung sowohl von Motor-Typen als auch von Katalysatoren dient das Verhältnis von Benzin zu Luft, ausgedrückt durch die "Luftzahl"  $\lambda$ . Dabei entspricht ein Wert von  $\lambda = 1,0$  genau dem stöchiometrischen Verhältnis von Benzin zu trockener Luft, d.h. es befindet sich gerade genug Luft im Verbrennungsraum, so dass alles Benzin stöchiometrisch zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen kann. In der technischen Fachliteratur werden Gemische mit  $\lambda > 1$  als "mager" bezeichnet (Sauerstoff-Überschuss) und solche mit  $\lambda < 1$  als "fett" (Sauerstoff-Unterschuss). Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen Gemische mit  $\lambda > 1,2$  als "mager" bezeichnet und solche mit  $\lambda < 1,0$  als "fett" bezeichnet werden, um eine klare Abgrenzung vom stöchiometrischen Bereich zu erhalten. Entsprechend werden die so definierten fetten und/oder mageren Gemische auch als nicht-stöchiometrische Gemische im Sinne der Erfindung bezeichnet.

Konventionelle Otto-Motoren sind durch die Bildung eines homogenen Benzin-Luft- Gemisches außerhalb des Arbeitsraumes, d.h. des Kolbenraumes, in welchem die Verbrennung stattfindet, sowie durch gesteuerte Fremdzündung gekennzeichnet. Otto-Motoren benötigen leicht siedende und zündunwillige Kraftstoffe (die Zündgrenzen eines Otto-Motors liegen typischerweise zwischen  $\lambda = 0,6$  und

$\lambda = 1,4$ ). Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist es bezüglich der Abgas-Katalyse von besonderer Bedeutung, dass konventionelle Otto-Motoren, die über einen per  $\lambda$ -Sonde geregelten Drei-Wege-Katalysator verfügen, überwiegend bei einem  $\lambda$ -Wert von ungefähr Eins betrieben werden (=stöchiometrischer Betrieb).

5

Unter "Mager-Motoren" werden solche Otto-Motoren verstanden, die überwiegend unter Sauerstoff-Überschuss betrieben werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden Mager-Motoren ganz konkret über ihren  $\lambda$ -Wert definiert, d.h. Mager-Motoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Motoren, die auch außerhalb von Schub-Abschaltungen, zumindest teilweise im Mager-Zustand, d.h. bei einem  $\lambda$ -Wert von 1,2 oder größer betrieben werden. Daneben können bei Mager-Motoren natürlich auch Fett-Betriebszustände auftreten: Ein kurzzeitiges Anfetten des Motors und damit auch der Abgase kann mit Hilfe moderner Einspritz-Systeme durch die Motor-Elektronik initiiert werden oder auch im natürlichen Fahrbetrieb auftreten (z. B. bei Last-Erhöhungen, bei voller Last oder beim Start). Eine alternierende Betriebsweise von Fett- und Mager-Zyklen wird als "Fett-Mager-Betrieb" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet.

10

15

20

Insbesondere werden unter Mager-Motoren im Sinne der Erfindung ganz allgemein die folgenden Ausführungsformen verstanden:

25

- alle Otto-Motoren mit Direkteinspritzung (BDE-Motoren) und mit Betriebszuständen von  $\lambda > 1$ , sowie alle Otto-Motoren mit externer Gemisch-Aufbereitung. In diese Klasse fallen unter anderem Schichtlade-Motoren, d.h. Motoren, die in der Nähe der Zündkerze ein zündwilliges Gemisch, ansonsten aber ein insgesamt mageres Gemisch aufweisen sowie Otto-Motoren mit höherer Verdichtung in Verbindung mit direkter Einspritzung. Hierunter fallen beispielsweise Motoren nach dem Mitsubishi-Verfahren (GDI = gasoline direct injection; common rail Einspritzung), der von VW entwickelte FSI (= fuel



stratified injection)-Motor oder der von Renault konzipierte IDE (= injection directe essence)-Motor;

- alle Diesel-Motoren (siehe unten);

5

- Vielstoff-Motoren, d.h. Motoren, die zündwillige und/oder zündunwillige Kraftstoffe, Kraftstoff-Gemische wie Alkohole, Bio-Alkohole, Pflanzenöle, Kerosin, Benzin sowie beliebige Mischungen aus zwei oder mehr der vorstehende genannten Substanzen verbrennen.

10

Diesel-Motoren sind durch innere Gemisch-Bildung, ein heterogenes Kraftstoff-Luft-Gemisch sowie durch Selbstzündung gekennzeichnet. Entsprechend verlangen Diesel-Motoren zündwillige Kraftstoffe. Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist von besonderer Bedeutung, dass Diesellabgase ähnliche Charakteristika aufweisen wie die Abgase von Mager-Motoren, d.h. kontinuierlich mager, also sauerstoffreich sind. Folglich sind an die Katalysatoren zur NO<sub>x</sub>-Reduktion in Verbindung mit Diesel-Motoren hinsichtlich der Stickoxid-Beseitigung ähnliche Ansprüche zu stellen wie an Katalysatoren, die für Otto-Motoren im Mager-Betrieb eingesetzt werden. Ein wesentlicher Unterschied von Diesel-PKW-Motoren im Vergleich Otto-PKW-Motoren liegt allerdings in den generell niedrigeren Abgas-Temperaturen von Diesel-PKW-Motoren (100°C bis 350°C) im Vergleich zu Otto-PKW-Motoren (250°C bis 650°C), die im Rahmen der gesetzlich vorgeschriebenen Fahrzyklen auftreten. Eine niedrigere Abgas-Temperatur macht den Einsatz von nicht oder nur wenig mit Sulfaten verunreinigten Katalysatoren besonders attraktiv, da die Desulfatisierung, wie oben erwähnt, erst bei Abgas-Temperaturen oberhalb von etwa 600°C effektiv möglich ist. Alles in der vorliegenden Erfindung bezüglich Katalysatoren für Mager-Motoren gesagte gilt also entsprechend auch für Katalysatoren, die für Diesel-Motoren eingesetzt werden.

30

In Abhängigkeit von der Gemischbildung und dem Kennfeld Last-Drehzahlen ergibt sich, dass für unterschiedliche Motoren spezifisch angepasste Katalysatoren zur Abgasbehandlung notwendig werden. So benötigt z. B. ein Katalysator für einen konventionellen Otto-Motor, dessen Benzin-Luft-Gemisch mit Hilfe von Einspritzung und Drosselklappe kontinuierlich auf  $\lambda \approx 1$  eingestellt und dessen Luftzahl optional mit Hilfe einer  $\lambda$ -Sonde kontrolliert wird, ganz andere Funktionalitäten zur Reduktion von  $\text{NO}_x$ , als beispielsweise ein Katalysator für einen Mager-Motor, welcher bei  $\lambda > 1,2$  betrieben wird, d.h. im normalen Fahrbetrieb einen Sauerstoff-Überschuss aufweist. Es ist offensichtlich, dass bei Sauerstoff-Überschuss eine katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  an einem Aktivmetall erschwert ist.

Der Begriff "Drei-Wege-Katalysator", wie er im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezieht sich ganz allgemein auf Katalysatoren, die im Abgas von Verbrennungsmotoren drei wesentliche Schadstoffe entfernen, namentlich Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) durch Reduktion zu Stickstoff, Kohlenmonoxid durch Oxidation zu Kohlendioxid sowie Kohlenwasserstoffe durch Oxidation zu, im Idealfall, Wasser und Kohlendioxid. Beim Einsatz eines Katalysators in Dieselmotoren kann zu den drei genannten Aufgaben noch eine vierte treten, nämlich das Entfernen von Ruß durch Oxidation.

Konventionelle Drei-Wege-Katalysatoren für Otto-Motoren nach dem Stand der Technik werden im stöchiometrischen Betrieb eingesetzt, d.h. bei  $\lambda$ -Werten, die sich in einem engen Bereich um 1,0 bewegen. Der  $\lambda$ -Wert wird dabei durch Regelung des Benzin-Luft-Gemisches im Verbrennungsraum mit Hilfe von Einspritzer und Drosselklappe eingestellt. Im nicht-stöchiometrischen Betrieb, also im nicht-konventionellen Betrieb, sind  $\lambda$ -Werte möglich, die deutlich von 1,0 abweichen, beispielsweise  $\lambda > 1,2$  oder  $\lambda > 2,0$  aber auch  $\lambda < 0,9$ . Der diskontinuierliche Betrieb eines Motors, d.h. der Wechselbetrieb zwischen magerer und fetter Betriebsweise des Motors wird als Fett-Mager-Betrieb bezeichnet.

Eine besondere Ausführungsform eines Drei-Wege-Katalysators, der auch im nicht-stöchiometrischen Betrieb, und dabei insbesondere beim Auftreten magerer Betriebszustände, gefahren werden kann, ist der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator. Im  
5 Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator ein Drei-Wege-Katalysator zu verstehen, der im Fett-Mager Betrieb arbeiten kann und dessen stoffliche Zusammensetzung bedingt, dass die Stickoxide NO<sub>x</sub> im Magerbetrieb in einem Speichermedium, typischerweise einem basischen Alkali-  
metall- oder Erdalkalimetalloxid, gespeichert werden und die eigentliche Zerset-  
10 zung der eingespeicherten Stickoxide in Stickstoff und Sauerstoff erst in einer Anfettungsphase unter reduzierenden Abgasbedingungen erfolgt.

Das in der vorliegenden Erfindung beschriebene Verfahren sowie der erfindungs-  
gemäße Katalysator sind für den praxisgerechten Langzeit-Einsatz zur Abgas-  
15 Aufbereitung in Kraftfahrzeugen konzipiert. Entsprechend werden im Sinne der vorliegenden Erfindung unter einem "normalen Fahrbetrieb" alle Abgas-  
Zusammensetzungen und Temperaturen verstanden, die für die Betriebspunkte eines Motors während des NEDC (new European driving cycle) typisch sind. Ins-  
besondere sind der Start des Motors, das Warmlaufen sowie der Betrieb unter  
20 extremen Lasten nicht als normaler Fahrbetrieb anzusehen.

Der erfindungsgemäße Katalysator umfasst als Trägermaterial ZrO<sub>2</sub>. Dabei kann  
erfindungsgemäß als Trägermaterial jede Form von Zirkonoxid eingesetzt werden,  
die porös ist und den im Betrieb des Katalysators maximal auftretenden Tempe-  
25 raturen über die für die Entfernung von Schadstoffen aus Kraftfahrzeugabgasen  
normale Betriebsdauer standhält. Somit umfasst der Begriff „ZrO<sub>2</sub>“, wie er erfin-  
dungsgemäß verwendet wird, insbesondere die refraktorischen, d.h. nicht zersetz-  
lichen Oxide des Zirkons, sowie zugehörige Mischoxide und/oder Oxidmischun-  
gen.

Das weitere Aktiv-Metall wird ausgewählt aus der Gruppe der Edelmetalle, wobei hier selbstverständlich Ruthenium ausgeschlossen ist. Bevorzugt wird das mindestens ein weiteres Aktiv-Metall aus Pt, Rh, Pd, Ir ausgewählt, wobei selbstverständlich auch zwei oder mehr dieser weiteren Aktiv-Metalle eingesetzt werden können.

Bezüglich des Massen-Verhältnisses von Ru zur Summe aller weiteren Aktiv-Metalle, bezogen auf die Elemente, gilt im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass im Prinzip jeder Wert denkbar ist, der dazu führt, dass der erfindungsgemäße Katalysator im Fett-Mager-Betrieb eine verbesserte Aktivität als die Katalysatoren nach dem Stand der Technik aufweist. Dabei gilt, dass die katalytische Aktivität umso größer ist, je höher der Ru-Gehalt ist. Dabei spielt bei der Auswahl des optimalen Ruthenium/weitere Aktiv-Metalle-Verhältnis selbstverständlich auch die Kosten eine Rolle, wobei zu beachten ist, dass beispielsweise Edelmetalle wie z.B. Rh und Pt im Vergleich zu Ru relativ teuer sind. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Massen-Verhältnis von Ru zur Summe aller weiteren Aktiv-Metalle von mindestens 1:99 bevorzugt. Ein Verhältnis von mindestens 5:95 ist weiterhin bevorzugt und ein Verhältnis von mindestens 1:9 ist besonders bevorzugt.

Bezüglich des Gewichts-Verhältnisses von Aktiv-Metall, d.h. Summe von Ru und allen weiteren verwendeten Aktiv-Metallen, zum Trägermaterial gilt, dass ein Anteil von 0,01 Gew.% bis 5 Gew.% an Aktiv-Metall bezogen auf das Gesamt-Gewicht Aktiv-Metall und Trägermaterial bevorzugt ist, wobei ein Gewichts-Anteil von 0,1 Gew.% bis 3 Gew.% besonders bevorzugt ist. Bezüglich des Anteils an eingesetztem Ru alleine relativ zum porösen Trägermaterial, auf welchem es fixiert ist, ist ein Wert zwischen 0,01 Gew.% und 5 Gew.% bevorzugt, wobei ein Wert in einem Bereich von 0,05 Gew.% bis 0,2 Gew. % besonders bevorzugt ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird das oben beschriebene Aktiv-Metall vorzugsweise mit mindestens einem Seltenerd-Oxid als Promotor dotiert sein, da im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschenderweise gefunden worden ist, dass sich durch das Zudotieren von mindestens einem Seltenerd-Oxid die thermische Haltbarkeit des Ru-haltigen Katalysators, d.h. Aktivität nach thermischer Alterung, erhöhen lässt.

Das mindestens eine Seltenerd-Oxid wird vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe umfassend La-, Ce-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxide, sowie Gemische von mindestens zwei der vorstehend genannten Oxide, wobei Ce-Oxid besonders bevorzugt ist.

Bezüglich des Gewichts-Verhältnisses von Seltenerd-Oxid zu  $ZrO_2$  gilt, dass im Prinzip jeder Wert im Bereich von 0,1 Gew.% bis zu 50 Gew. % bezüglich des Seltenerd-Oxids möglich ist, wobei ein Anteil an Seltenerd-Oxiden, relativ zur Gesamtmenge an  $ZrO_2$ , im Bereich von 2 Gew.% bis 30 Gew.% bevorzugt ist.

Ferner kann der erfindungsgemäße Katalysator mindestens ein weiteres Übergangsmetall bzw. eine weitere Übergangsmetall-Verbindung als Co-Promotor umfassen, wobei dieses Übergangsmetall selbstverständlich verschieden von Seltenerd-Metallen und Edelmetallen ist. Bevorzugt sind hierbei insbesondere die Metalle Fe, Cr, Ni, Cu, W, Sn, Nb und Ta. Das Massen-Verhältnis der Summe der Aktiv-Metalle zu den Co-Promotoren beträgt vorzugsweise 1: 1, weiter bevorzugt 1:5 Dabei ist es erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass das Ruthenium und, sofern vorhanden, das Seltenerdoxid gemeinsam auf dem  $ZrO_2$  vorliegen. Das gleiche gilt bei Anwesenheit der als Co-Promotoren verwendeten Komponenten Übergangsmetall/Übergangsmetall-Verbindung, sowie für das weitere Aktiv-Metall.

Neben den oben beschriebenen, notwendigen Komponenten des erfindungsgemäßen Katalysators können bei der Katalysator-Herstellung oder zu dessen Nachbe-

arbeitung alle denkbaren Hilfs- und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden, so z. B. Ce/Zr Mischoxide als Additive zum Träger-Material, Bindemittel, Füllstoffe, Kohlenwasserstoff-Adsorber oder andere adsorbierende Materialien, Dotierungen zum Erhöhen der Temperaturbeständigkeit sowie Mischungen aus mindestens  
5 zwei der vorstehend genannten Substanzen.

Die Wirksamkeit der Katalysatoren hängt insbesondere auch von der makroskopischen Ausgestaltung und der Morphologie des Katalysators ab. Für die Ausgestaltung des Katalysators werden alle Ausführungsformen bevorzugt, die sich in  
10 der Katalysator-Forschung ganz allgemein bereits bewährt haben, d.h. insbesondere "washcoat"- und/oder "honeycomb"-Technologien.

Die letztgenannten Technologien beruhen darauf, dass der überwiegende Anteil des Trägermaterials in wässriger Suspension auf Partikelgrößen von wenigen Mikrometern gemahlen und dann auf einen keramischen oder metallischen Formkörper aufgebracht wird. Grundsätzlich können weitere Komponenten in wasserlöslicher oder -unlöslicher Form vor oder nach der Beschichtung in den Washcoat  
15 eingebracht werden. Nach Aufbringen aller Bestandteile des Katalysators auf den Formkörper wird dieser in der Regel getrocknet und bei erhöhten Temperaturen in kalziniert.  
20

Besonders bevorzugt sind Anordnungen des Träger-Materials mit hoher BET-Oberfläche und hoher Retention der BET-Oberfläche nach thermischer Alterung. Bezüglich der Porenstruktur sind insbesondere zu Kanälen durchgeformte Makroporen, die mit Meso- und/oder Mikroporen koexistieren, bevorzugt. Dabei beinhalten die Meso- und/oder die Mikroporen das eigentlich katalytisch aktive Material, hier Ru und das weitere Aktiv-Metall. Weiterhin ist es besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass (i) Aktiv-Metalle und Promotor in unmittelbarer topographischer Nähe gemeinsam vorliegen, sowie dass (ii) Aktiv-  
25 Metalle und Promotor als Einheit möglichst homogen im porösen Trägermaterial verteilt sind.  
30

Ein bevorzugt eingesetztes Zirkonoxid ist ein solches, das zu mehr als 80% der monoklinen Phase entspricht.

5 Besonders bevorzugt wird ein seitens der Firma Norton unter der Bezeichnung "XZ 16075" vertriebenes  $\text{ZrO}_2$  eingesetzt. Grundsätzlich kann das  $\text{ZrO}_2$  über dem Fachmann bekannte Fällungsprozesse hergestellt werden. Insbesondere führen Dampf-Kalzinierungen des so gefällten Materials zu im Sinne der Erfindung be-  
vorzugten Zr-Oxiden. Alternativ kann auch Ce/Zr-Mischoxid als Trägeroxid für  
10 das Ruthenium eingesetzt werden. Das bevorzugte Massen-Verhältnis von  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{ZrO}_2$  beträgt hierbei 1:1, weiterhin bevorzugt 1:5, noch weiter bevorzugt 1:10. Natürlich kann auch ein Gemisch aus  $\text{ZrO}_2$  und Ce/Zr-Mischoxid als Träger für das Ruthenium eingesetzt werden, wobei es keine Limitierungen bezüglich des Massenverhältnisses beider Trägeroxide relativ zueinander gibt.

15

Zusätzlich zu den oben ausführlich diskutierten Komponenten umfasst der Katalysator vorzugsweise eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente, wobei hier alle aus dem Stand der Technik bekannten Speicherkomponenten verwendet werden können. Insbesondere wird die Speicherkomponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend  
20 aus Oxiden oder Carbonaten des Ba, Sr, La, Pr oder Nd, die jeweils auf einem porösen Trägeroxid aufgebracht sind Als Trägeroxide können aus dem Stand der Technik bekannten Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxid,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  oder  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Mischoxid eingesetzt werden, wobei  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Mischoxide besonders bevorzugt werden.

25

Für viele Anwendungen wird es sich anbieten, einen Teil des mindestens einen weiteren Aktiv-Metalls zusammen mit Ru auf dem  $\text{ZrO}_2$  zu fixieren und einen anderen Teil des weiteren Aktiv-Metalls separat vom Ru auf einem anderen oder auch demselben Trägeroxid abzuscheiden, da sich auf diese Weise die weiteren  
30 Funktionalitäten des Katalysators, wie dessen Fähigkeit Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu oxidieren gezielt einstellen lassen.

Zur homogenen Verteilung der katalytisch aktiven Substanzen, d.h. insbesondere zur homogenen Verteilung von Aktiv-Metallen und Seltenerd-Oxiden kann im Prinzip jedes Verfahren eingesetzt werden, welches dem Fachmann zur Herstellung von Katalysatoren, insbesondere von Tränk- und Schalenkatalysatoren, bekannt ist. Dabei sind beispielsweise zu nennen und auch teilweise in den Ausführungsbeispielen beschrieben: Tränken der Trägermaterialien mit Metall-Salz-Lösungen, Adsorption von Metall-Salzen aus Gasen oder Flüssigkeiten auf den Trägermaterialien, Aufbringen durch Ausfällen aus Lösungen, Ausbilden von Schichten und/oder Doppelschichten, Einbringen von Kolloiden, Gelen, Nanopartikeln, Aufsprühen oder das Abscheiden aus Lösungen. Der erfindungsgemäße Katalysator liegt vorzugsweise als Pulver, Granulat, Extrudat, Formkörper oder als beschichteter Wabenkörper vor.

Wie eingangs erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager- und konstant mageren Betrieb, wobei jeweils mindestens ein wie vorstehend beschriebener Katalysator eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung/Entgiftung der Abgase eines Mager-Motors nach dem Prinzip eines oben definierten Drei-Wege-Katalysators besteht darin, dass der oben beschriebene erfindungsgemäße Katalysator, in einem Fett-Mager-Zyklus gefahren wird. Dabei werden die Zeitfenster des besagten Fett-Mager-Zyklus' so gewählt, dass die Stickoxidemissionen durch den Katalysator während der Mager-Phase durch den Katalysator gemindert werden und der Katalysator durch eine kurzzeitige Anfettung regeneriert wird.

Das besagte Zeitfenster ist durch zwei Parameter gegeben, nämlich die Dauer der Mager-Phase und das Verhältnis von Mager-Phase zu Fett-Phase. Generell ist jede Wahl der Parameter zulässig, die zu einer ausreichenden integralen Stickoxid-Konvertierung führt. Die Dauer der Mager-Phase richtet sich weitgehend nach



den Konzentrationen des Sauerstoffs und der Stickoxide im Abgas sowie nach Gesamt-Volumenstrom des Abgases und der Temperatur am Katalysator. Die Dauer der Fett-Phase wird durch die Faktoren Luftzahl  $\lambda$ , die Konzentrationen von  $H_2$ , CO im Abgas und den Gesamt-Volumenstrom bestimmt. Für das Verhältnis Mager-Phase zu Fett-Phase ist ein Wert größer als 5: 1 bevorzugt, wobei  
5 ein Wert größer als 10: 1 weiter bevorzugt und ein Wert größer als 15: 1 besonders bevorzugt ist. Dabei ist für die Dauer der Mager-Phase jede beliebige Dauer denkbar, wobei für praktische Anwendungen im normalen Fahrbetrieb ein Zeitfenster von 5 bis 240 Sekunden, jeweils einschließlich, bevorzugt ist und ein Zeitfenster von 10 bis 80 Sekunden Dauer besonders bevorzugt ist.  
10

In diesem Zusammenhang sollte noch bemerkt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren, wie jedes Verfahren zur geregelten Katalyse von Abgasen, nicht nur von Sensoren und SteuerCodes geregelt wird oder geregelt werden kann, sondern auch durch die Fahrweise beeinflusst wird. So tritt beispielsweise "natürliches" Anfetten auf, wenn der Motor hoch und/oder abrupt beschleunigt wird bzw. bei hohen Lasten betrieben wird. In solchen Betriebszuständen kann der Fahrbetrieb z. B. temporär auf nicht-mageren Betrieb mit  $\lambda = 1$  oder  $\lambda < 1$  umgeschaltet werden, oder es ist möglich, dass die Fett-Phase für einen kurzen Zeitraum länger  
15 dauert als es im normalen, geregelten Betrieb vorgesehen ist, oder dass die Fett-Phase betriebsbedingt vorgezogen wird.  
20

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Steuerung des Fett-Mager-Zyklus ein  $NO_x$ -Sensor eingesetzt und eine Anfettungs-Phase jeweils genau dann induziert, wenn ein vorbestimmter  $NO_x$ -Grenzwert erreicht wird.  
25

Bezüglich des Einsatzes des erfindungsgemäßen Katalysators ist zu bemerken, dass der Einbau in motornaher Position oder der Einbau in Unterboden-Position bevorzugt ist. Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch in Kombination mit  
30 mindestens einem weiteren Katalysator oder Filter ausgewählt aus der folgenden Gruppe betrieben werden: konventionelle Start- bzw. light-off Katalysatoren, HC-

SCR-Katalysatoren,  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren,  $\lambda$ -geregelter Drei-Wege-Katalysator, Ruß bzw. Partikel-Filter. Dabei kann z.B. der Ruß-Partikelfilter mit dem erfindungsgemäßen Katalysator beschichtet sein. Die Kombination des erfindungsgemäßen Katalysators mit den oben genannten Katalysatoren ist (i) durch  
5 eine sequentielle Anordnung der verschiedenen Katalysatoren, (ii) durch die physikalische Mischung der verschiedenen Katalysatoren und Aufbringung auf einen gemeinsamen Formkörper oder (iii) durch Aufbringung der verschiedenen Katalysatoren in Form von Schichten auf einen gemeinsamen Formkörper denkbar, sowie natürlich in jeder beliebigen Kombination hiervon.

10 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass die Abgasreinigung das simultane Oxidieren von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid sowie das Reduzieren von Stickoxiden, sowie optional, im Fall von Dieselmotoren, auch das Entfernen von Ruß umfasst.

15 Ferner sei noch erwähnt, dass der erfindungsgemäße Katalysator in praktisch allen denkbaren Mager-Motoren eingesetzt werden kann, wobei Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, Hybrid-Motoren, Diesel-Motoren, Vielstoff-Motoren, Schichtlade-Motoren sowie Otto-Motoren mit umgedrosseltem Teillastbetrieb und  
20 höherer Verdichtung oder mit ungedrosseltem Teillastbetrieb oder höherer Verdichtung bei jeweils direkter Einspritzung bevorzugt sind.

Ein bevorzugter Operationsmodus ist auch dadurch definiert, dass der Fett-Mager-Betrieb mit einem  $\text{NO}_x$ - Sensor, der vorzugsweise hinter dem letzten Abgas-  
25 Katalysator angebracht ist, geregelt wird, wobei beim Überschreiten eines einstellbaren  $\text{NO}_x$ -Schwellenwertes eine Anfettung induziert wird.

Im Folgenden soll in Ausführungsbeispielen die Herstellung von beispielhaften erfindungsgemäßen Katalysatoren illustriert werden, sowie deren gegenüber dem  
30 Stand der Technik verbesserten Eigenschaften dargestellt werden. Die Tatsache, dass dies an konkreten Beispielen unter der Angabe konkreter Zahlenwerte ge-

schiebt, soll in keinem Fall als Beschränkung der in der Beschreibung und den Ansprüchen gemachten allgemeinen Angaben verstanden werden.

## 5 **Beispiele**

### **Beispiel 1 (B1)**

Zum Herstellen des katalytisch aktiven Materials wurde 1 g Zirkonoxid (XZ16075) der Fa. Norton als Träger vorgelegt. Die BET Oberfläche beträgt im  
10 unbehandelten Zustand  $46 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der überwiegende Teil dieses Trägermaterials besteht aus der monoklinen Form. Die Phasenzusammensetzung des Zirkonoxids ist im Röntgendiffraktogramm gemäß Figur 1 dargestellt.

Nach der Kalzinierung des Zirkonoxids bei  $700^\circ\text{C}$ , 16 h beträgt die spezifische  
15 Oberfläche  $31 \text{ m}^2/\text{g}$ ; die Phasenzusammensetzung ist im Röntgendiffraktogramm gemäß Figur 2 dargestellt.

98  $\mu\text{l}$  einer wässrigen 1 molaren  $\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ -Lösung wurden mit 652  $\mu\text{l}$  Wasser verdünnt. Das Zirkonoxid wurde mit den 750  $\mu\text{l}$  der resultierten Lösung, die  
20 der Wasseraufnahme des Zirkonoxides entsprach, imprägniert. Das so imprägnierte  $\text{ZrO}_2$  wurde dann 16 Stunden lang bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Anschließend wurde das Material 2 Stunden bei  $500^\circ\text{C}$  in Luft kalziniert (als „frisch“ bezeichnet), ein Teil davon wurde zusätzlich 16 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  in Luft kalziniert (als „gealtert“ bezeichnet).

25

### **Beispiele 2 bis 23 (B2 – B23)**

Die Katalysatoren wurden wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei das Zirkonoxid mit wässriger Lösung aus  $\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$  und weiteren Salzen, wie Platin-Nitrat, Rhodium-Nitrat, Lanthan-Nitrat und Cer-Nitrat), imprägniert. In der Beispielta-  
30 belle (Tabelle 1) sind die Zusammensetzungen der entsprechenden Katalysatoren auf Basis von Gewichtsprozenten wiedergegeben, wobei zur Berechnung die

Molekulargewichte der Edelmetalle in elementarere Form und die der übrigen Metalle in oxidischer Form zu Grunde gelegt worden sind.

**Beispiele 24 bis 41 (B23 – B41)**

- 5 Es wurde ein Katalysator durch die mechanische Mischung zweier Komponente hergestellt, wobei die erste Komponente aus einem Ruthenium-haltigen  $\text{ZrO}_2$  und die zweite Komponente aus einem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator mit  $\text{CeO}_2$  als Trägeroxid bestand.

- 10 Die erste Komponente mit Ru als Aktivmetall und Zirkonoxid als Trägeroxid wurde wie in den Beispielen 1 bis 23 hergestellt.

- Zur Herstellung der zweiten Komponente wurde  $\text{CeO}_2$  mit wässriger Lösung einer der folgenden Salze Barium-Acetat, Praseodym-Nitrat, Neodym-Nitrat-, Terbium-Nitrat-, Europium-Nitrat, Dysprosium-Nitrat imprägniert und bei  $80^\circ\text{C}$ , 16 Stunden getrocknet. Die Zusammensetzungen auf Basis von Gewichtsprozenten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.
- 15

- Anschließend wurden 0.5 g der ersten Komponente mit 0.2 g der zweiten Komponente vermischt und 2 Stunden bei  $500^\circ\text{C}$  in Luft kalziniert (als „frisch“ bezeichnet),  $\frac{1}{2}$  Teil davon wird zusätzlich 16 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  in Luft kalziniert (als „gealtert“ bezeichnet).
- 20

**Tabelle 1: Zusammensetzung der rutheniumhaltigen ZrO<sub>2</sub> Katalysatoren**

Beispiel	Probenbezeichnung		Gehalt / Gew. %				
	frisch	gealtert	Ru	Pt	Rh	La	Ce
B1	D1088	D1089	1	0			
B2	D1090	D1091	0.9	0.1			
B3	D1092	D1093	0.8	0.2			
B4	D1094	D1095	0.6	0.4			
B5	D1096	D1097	0.4	0.6			
B6	D1098	D1099	0.2	0.8			
B7	D1100	D1101	0.1	0.9			
B8	D1104	D1105	1	0			5
B9	D1106	D1107	0.9	0.1			5
B10	D1108	D1109	0.8	0.2			5
B11	D1110	D1111	0.6	0.4			5
B12	D1112	D1113	0.4	0.6			5
B13	D1114	D1115	0.2	0.8			5
B14	D1116	D1117	0.1	0.9			5
B15	D1422	D1423	0.1	0.8	0.1		
B16	D1426	D1427	0.1	0	0.9		
B17	D1430	D1431	0.2	0	0.8		
B18	D1438	D1439	0.1	0.8	0.1	5	
B19	D1442	D1443	0.1	0	0.9	5	
B20	D1446	D1447	0.2	0	0.8	5	
B21	D1454	D1455	0.1	0.8	0.1		5
B22	D1458	D1459	0.1	0	0.9		5
B23	D1462	D1463	0.2	0	0.8		5

**Tabelle 2: Zusammensetzung der 2-Komponentenkatalysatoren mit rutheniumhaltigen ZrO<sub>2</sub> Katalysatoren als erster Komponente und einem NOx-Speichermaterial als 2. Komponente**

		Gehalt / Gew. %												
Beispiel	Probenbezeichnung		Edelmetallkomponente mit ZrO <sub>2</sub> als Trägeroxid					NO <sub>x</sub> Speicherkomponente mit CeO <sub>2</sub> als Trägeroxid						
	frisch	gealtert	Ru	Pt	Rh	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	BaO	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
B24	D1727	D1728	0.1	0.8	0.1	0	0	15	0	0	0	0	0	
B25	D1729	D1730	0.1	0.8	0.1	0	0	0	15	0	0	0	0	
B26	D1731	D1732	0.1	0.8	0.1	0	0	0	0	15	0	0	0	
B27	D1733	D1734	0.1	0.8	0.1	0	0	0	0	0	15	0	0	
B28	D1735	D1736	0.1	0.8	0.1	0	0	0	0	0	0	15	0	
B29	D1737	D1738	0.1	0.8	0.1	5	0	15	0	0	0	0	0	
B30	D1739	D1740	0.1	0.8	0.1	5	0	0	15	0	0	0	0	
B31	D1741	D1742	0.1	0.8	0.1	5	0	0	0	15	0	0	0	
B32	D1743	D1744	0.1	0.8	0.1	5	0	0	0	0	15	0	0	
B33	D1745	D1746	0.1	0.8	0.1	5	0	0	0	0	0	15	0	
B34	D1747	D1748	0.1	0.8	0.1	0	5	15	0	0	0	0	0	
B35	D1749	D1750	0.1	0.8	0.1	0	5	0	15	0	0	0	0	

B36	D1751	D1752	0.1	0.8	0.1	0	5	0	0	15	0	0	0
B37	D1753	D1754	0.1	0.8	0.1	0	5	0	0	0	15	0	0
B38	D1755	D1756	0.1	0.8	0.1	0	5	0	0	0	0	15	0
B39	D1757	D1758	0.1	0.8	0.1	0	0	0	0	0	0	0	15
B40	D1759	D1760	0.1	0.8	0.1	5	0	0	0	0	0	0	15
B41	D1761	D1762	0.1	0.8	0.1	0	5	0	0	0	0	0	15

### Vergleichsbeispiel (VB)

Ein Vergleichsbeispiel betrifft einen kommerziellen NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator auf Pt/Ba/Ce-Basis mit 130 g EM/ft<sup>3</sup> (Referenzkatalysator).

5

### Katalysator-Testung

Aktivitätsmessungen wurden in Festbett-Laborreaktoren aus Edelstahl unter simuliertem Magerabgas durchgeführt. Die Katalysatoren wurden im zyklischen Fett-/Magerbetrieb (2 s Fett/80 s Mager) sowie in einem kontinuierlichen Betrieb mit Sauerstoffüberschuss getestet.

10

Temperaturbereich: 150 – 450 °C

Gasgemischzusammensetzung:

Mager: 1000 vppm CO, 100 vppm Propen, 300 vppm NO, 5 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, Rest – N<sub>2</sub>.

15

Fett: 0.03% O<sub>2</sub>, ~6% CO, ~2% H<sub>2</sub>

Gasdurchsatz: 45 l/h

m<sub>cat</sub>: 0,25 g (B1-B23); 0.35 g (B24-B41); 0.65 g

(Referenz)

Für die Testung eingesetzte

20

Edelmetall-Masse im Katalysator: 0.0025 g

Die Vergleichsmessungen zwischen den neuen Katalysatoren und dem Referenzkatalysator erfolgen auf Basis gleicher Edelmetallmengen.

25

Für die Bewertung der Katalysatoren wurden die mittleren NO<sub>x</sub> Umsätze innerhalb der ersten 45 sec der Magerphase unmittelbar einer Anfettung folgend sowie die mittleren NO<sub>x</sub> Umsätze innerhalb dreier kompletter Fett-Mager Zyklen ermittelt. Weiterhin wurden die T<sub>50</sub> Werte (Temperatur, bei der 50 % Umsatz erreicht wird) für die CO Oxidation für die Bewertung der Oxidationsaktivität angewendet.

30



Die Ergebnisse der katalytischen Tests sind in den Tabellen 3 bis 6 zusammengefasst. Aus diesen geht hervor, dass die neuen Katalysatoren nach thermischer Alterung insbesondere in dem für Dieselanwendungen wichtigen Temperaturbereich von 200 – 300°C deutlich höhere NO<sub>x</sub>-Konvertierungen ermöglichen als der Referenzkatalysator.

Grafisch sind die Ergebnisse in Figuren 3 bis 5 dargestellt, wobei die Figur 3 den zeitlichen Ablauf der NO<sub>x</sub> Umsetzung an der D1115 Probe bei 250°C (gealtert, B13) zeigt.

Die Figur 4 stellt den zeitlichen Ablauf der NO<sub>x</sub> Umsetzung an der D1455 Probe bei 250°C (gealtert, B21) dar.

Figur 5 zeigt den zeitlichen Ablauf der NO<sub>x</sub> Umsetzung an der gealterten Referenzproben bei 205°C (VB).

**Tabelle 3:** Ergebnisse der katalytischen Tests zur NO<sub>x</sub> Umsetzung im Fett-Mager Betrieb

	Mittlerer NO <sub>x</sub> Umsatz in der Mager Phase innerhalb 45 sec / %					
Beispiel	200°C	200°C	250°C	250°C	300°C	300°C
	frisch	gealtert	frisch	Gealtert	frisch	gealtert
B1	5	11	49	53	72	68
B2	10	10	69	54	83	76
B3	13	11	71	55	81	73
B4	16	6	73	49	81	74
B5	18	4	73	48	81	72
B6	21	6	55	43	68	66
B7	21	4	48	30	58	56
B8	39	34	65	62	72	69
B9	68	49	77	69	79	75
B10	64	61	79	75	81	77
B11	63	58	78	73	80	78
B12	55	58	75	72	76	74
B13	58	55	75	77	79	81
B14	54	57	69	78	74	81
B15	34	3	66	28	78	70
B16	27	26	59	39	79	58
B17	13	23	56	47	77	64
B18	9	0	42	25	85	80
B19	7	28	60	61	84	81
B20	0	18	48	58	74	77
B21	48	27	71	76	72	80
B22	50	24	69	60	79	76
B23	51	15	71	64	79	76

B24	46	8	57	29	65	61
B25	44	8	59	29	60	59
B26	45	10	62	30	65	62
B27	46	15	65	79	66	79
B28	43	11	59	81	68	78
B29	30	0	68	78	74	76
B30	33	0	74	76	74	76
B31	0	0	21	93	71	77
B32	2	0	23	17	67	66
B33	4	0	32	11	81	83
B34	13	22	37	68	64	74
B35	23	30	57	69	62	71
B36	26	27	57	69	62	73
B37	21	32	58	70	67	75
B38	21	26	51	69	65	76
B39	34	10	65	35	74	68
B40	0	0	21	19	74	78
B41	22	20	52	57	64	65
VB	63	24	87	48	90	67

**Tabelle 4:** NO<sub>x</sub> Umsetzung an den frischen Katalysatoren in 3 Fett-Mager Zyklen.

Beispiel	Proben- bezeichnung	Mittlerer NO <sub>x</sub> -Umsatz in 3 Fett-Mager Zyklen / %			
		200°C	250°C	300°C	400°C
	frisch				
B1	D1088	1	31	51	33
B2	D1090	5	57	71	41
B3	D1092	6	60	69	38
B4	D1094	8	63	70	35
B5	D1096	8	61	69	35
B6	D1098	11	43	54	30
B7	D1100	7	30	44	33
B8	D1104	23	48	55	38
B9	D1106	46	62	67	43
B10	D1108	39	64	69	45
B11	D1110	37	64	67	42
B12	D1112	30	60	63	41
B13	D1114	36	60	66	40
B14	D1116	34	55	61	39
B15	D1422	27	55	66	39
B16	D1426	18	47	65	47
B17	D1430	10	45	64	42
B18	D1438	6	36	76	69
B19	D1442	6	45	68	64
B20	D1446	1	33	58	63
B21	D1454	22	54	63	40
B22	D1458	32	54	64	36

B23	D1462	34	53	65	39
B24	D1727	32	46	50	33
B25	D1729	31	44	45	32
B26	D1731	30	48	51	28
B27	D1733	33	51	51	33
B28	D1735	28	46	53	33
B29	D1737	14	53	60	54
B30	D1739	20	60	61	60
B31	D1741	0	13	53	50
B32	D1743	0	16	61	59
B33	D1745	0	22	66	56
B34	D1747	6	20	49	32
B35	D1749	11	33	48	36
B36	D1751	12	32	48	31
B37	D1753	10	33	52	34
B38	D1755	8	27	52	33
B39	D1757	20	14	59	33
B40	D1759	0	31	56	55
B41	D1761	9	17	51	31
VB	Referenz	52	79	84	85

**Tabelle 5:** NO<sub>x</sub> Umsetzung an den gealterten Katalysatoren in 3 Fett-Mager Zyklen.

Beispiel	Proben- bezeichnung	Mittlerer NO <sub>x</sub> -Umsatz in 3 Fett-Mager Zyklen / %			
		200°C	250°C	300°C	400°C
	<b>gealtert</b>				
B1	D1089	5	38	53	37
B2	D1091	4	39	59	37
B3	D1093	4	41	58	35
B4	D1095	2	35	60	34
B5	D1097	2	33	56	33
B6	D1099	4	29	51	29
B7	D1101	0	19	42	26
B8	D1105	15	43	54	37
B9	D1107	28	53	62	40
B10	D1109	37	58	63	39
B11	D1111	29	55	64	40
B12	D1113	33	54	61	37
B13	D1115	35	61	68	42
B14	D1117	36	63	68	36
B15	D1423	1	21	56	47
B16	D1427	7	19	38	38
B17	D1431	3	23	43	36
B18	D1439	0	21	71	73
B19	D1443	9	41	61	58
B20	D1447	4	37	59	57
B21	D1455	21	57	68	52
B22	D1459	5	40	59	33
B23	D1463	6	44	61	33

B24	D1728	4	17	42	27
B25	D1730	3	17	43	28
B26	D1732	3	19	46	30
B27	D1734	12	27	50	32
B28	D1736	8	31	57	34
B29	D1738	0	21	64	55
B30	D1740	0	23	67	56
B31	D1742	0	24	69	57
B32	D1744	0	11	42	57
B33	D1746	0	18	71	62
B34	D1748	20	52	62	38
B35	D1750	21	50	59	35
B36	D1752	17	49	61	39
B37	D1754	19	46	59	34
B38	D1756	17	46	61	39
B39	D1758	8	29	59	36
B40	D1760	0	17	62	54
B41	D1762	19	34	54	33
VB	Referenz	19	41	57	73

**Tabelle 6: Ergebnisse der katalytischen Tests zur CO Oxidation**

Beispiel	T50-Werte [°C]	
	frisch	gealtert
B1	212	206
B2	212	207
B3	193	206
B4	183	206
B5	194	206
B6	184	205
B7	174	215
B8	180	186
B9	180	164
B10	171	163
B11	170	163
B12	181	164
B13	171	171
B14	171	162
B15	156	197
B16	187	224
B17	194	225
B18	196	268
B19	215	215
B20	215	225
B21	187	197
B22	156	195
B23	165	195
B24	< 200	180
B25	< 200	179
B26	< 200	181



B27	< 200	174
B28	< 200	176
B29	< 200	248
B30	< 200	248
B31	248	237
B32	218	261
B33	190	264
B34	185	197
B35	186	185
B36	182	189
B37	189	185
B38	191	201
B39	160	179
B40	235	262
B41	186	201
VB	153	159

### Patentansprüche

1. Katalysator zur Abgasreinigung in Mager-Motoren, wobei der Katalysator  
5 mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
  - (i)  $\text{ZrO}_2$  und/oder Ce/Zr-Mischoxid als Trägermaterial und
  - (ii) Ruthenium als Aktiv-Metall alleine oder mit mindestens einem weiteren Aktiv-Metall ausgewählt aus der Gruppe der Edelmetalle.
- 10 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er ferner mindestens ein Seltenerd-Oxid als Promotor umfasst.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein weiteres Übergangsmetall bzw. eine weitere Übergangsmetall-  
15 Verbindung als Co-Promotor umfasst, wobei das Übergangsmetall verschiedenen von Seltenerd-Metallen und Edelmetallen ist.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium und, sofern vorhanden, das Seltenerd-Oxid gemeinsam auf  
20 dem  $\text{ZrO}_2$  und/oder Ce/Zr-Mischoxid vorliegen.
5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Seltenerd-Oxid und/oder das Übergangsmetall/Übergangsmetall-Verbindung und/oder das mindestens eine weitere Aktiv-Metall ebenfalls zumindest teilweise auf  
25 den  $\text{ZrO}_2$  vorliegen.
6. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Aktiv-Metall aus Pt, Rh, Pd, Re, Os und Ir ausgewählt wird.

7. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Summe von eingesetztem Ruthenium und aller weiteren Aktiv-Metalle relativ zum insgesamt eingesetzten  $\text{ZrO}_2$  0,1 Gew.% bis 5 Gew.% beträgt.

5

8. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Zirkonoxid zu mehr als 80% der monoklinen Phase entspricht.

10

9. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Seltenerd-Oxid ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe umfassend La-, Ce-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxid, sowie Gemische oder Mischoxide von mindestens zwei der vorstehend genannten Oxide.

15

10. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Seltenerd-Oxide relativ zur gesamten Menge des  $\text{ZrO}_2$  2 Gew.% bis 30 Gew.% beträgt.

20

11. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er ferner eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente umfasst.

25

12. Katalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Oxiden oder Carbonaten des Ba, Sr, La-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxid, auf einem porösen Trägeroxid. .

30

13. Katalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Trägeroxid ausgewählt wird aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxid,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  und Ce/Zr-Mischoxid,

14. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er als Pulver, Granulat, Extrudat, Formkörper oder als beschichteter Wabenkörper vorliegt.
- 5 15. Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager- und konstant mageren Betrieb, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 eingesetzt wird.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Fett-Mager-Betrieb in alternierenden Fett- und Mager-Zyklen erfolgt, wobei das Verhältnis der Zeitdauer von Mager-Zyklen zu Fett-Zyklen im normalen Fahrbetrieb mindestens 10:1 beträgt und die absolute Zeitdauer eines Mager-Zyklus im normalen Fahrbetrieb von 10 Sekunden bis 180 Sekunden beträgt.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgasreinigung das simultane Oxidieren von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid sowie das Reduzieren von Stickoxiden, sowie optional im Fall von Diesel-Motoren auch das Entfernen von Ruß umfasst.
- 20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Mager-Motor ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, Hybrid-Motoren, Diesel-Motoren, Vielstoff-Motoren, Schichtlade-Motoren sowie Otto-Motoren mit ungedrosseltem Teillastbetrieb und höherer Verdichtung oder mit ungedrosseltem Teillastbetrieb oder höherer Verdichtung bei jeweils direkter Einspritzung.
- 25 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in motornaher Position oder in Unterboden-Position eingebaut wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass zur Steuerung des Fett-Mager-Zyklus ein  $\text{NO}_x$ -Sensor eingesetzt wird und eine Anfettungs-Phase jeweils genau dann induziert wird, wenn ein vorbestimmter  $\text{NO}_x$ -Grenzwert überschritten wird.

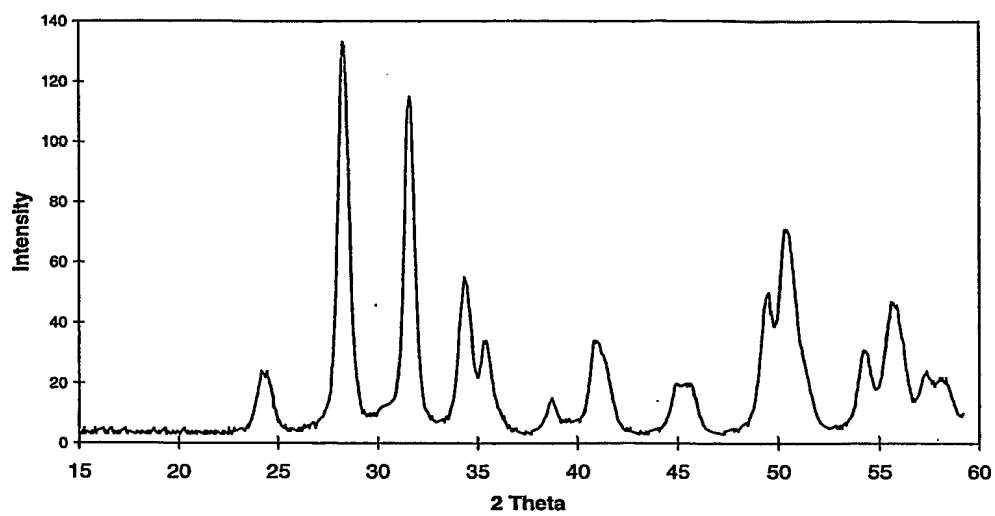
5

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in beliebiger Kombination mit mindestens einem der Katalysatoren oder Filter ausgewählt aus der folgenden Gruppe eingesetzt wird: Start-Katalysator, HC-SCR Katalysator,  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator,  $\lambda$ -geregelter Drei-Wege-Katalysator, Partikelfilter, Rußfilter.

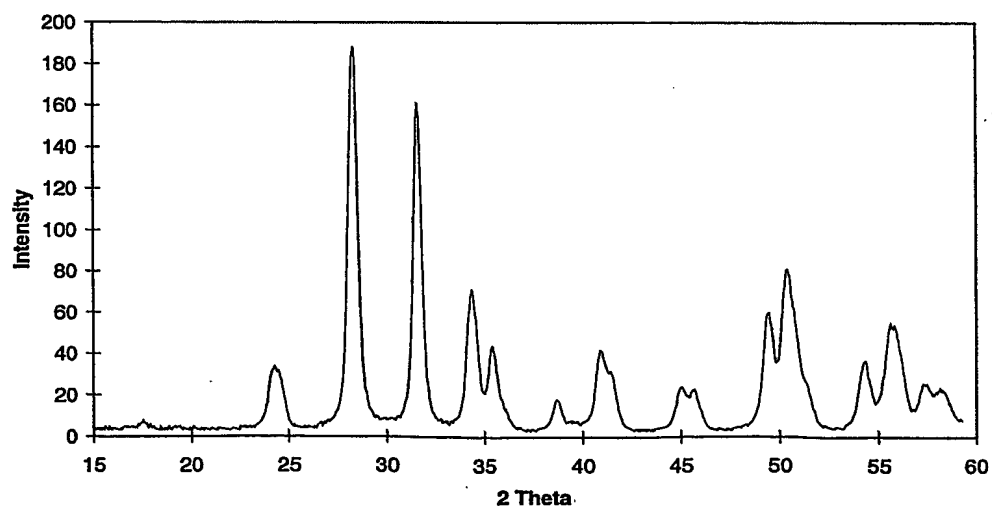
10

### **Zusammenfassung**

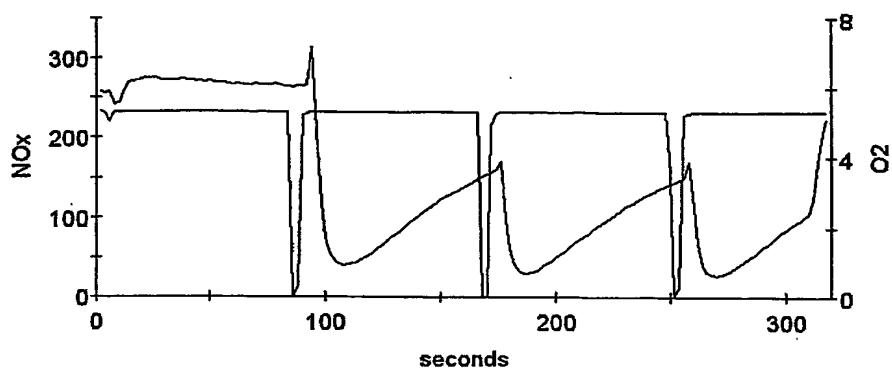
Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Abgasreinigung in Mager-Motoren,  
5 wobei der Katalysator mindestens  $\text{ZrO}_2$  und/oder Ce/Zr Mischoxid als Trägerma-  
terial und Ruthenium als Aktiv-Metall alleine oder mit mindestens einem weiteren  
Aktiv-Metall, ausgewählt aus der Gruppe der Edelmetalle, umfasst. Als Promoto-  
ren finden Seltenerd-Oxide sowie Übergangsmetalle Verwendung. Die Erfindung  
umfasst ferner ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-  
10 Mager- und konstant mageren Betrieb, wobei ein wie oben definierter Katalysator  
eingesetzt wird.



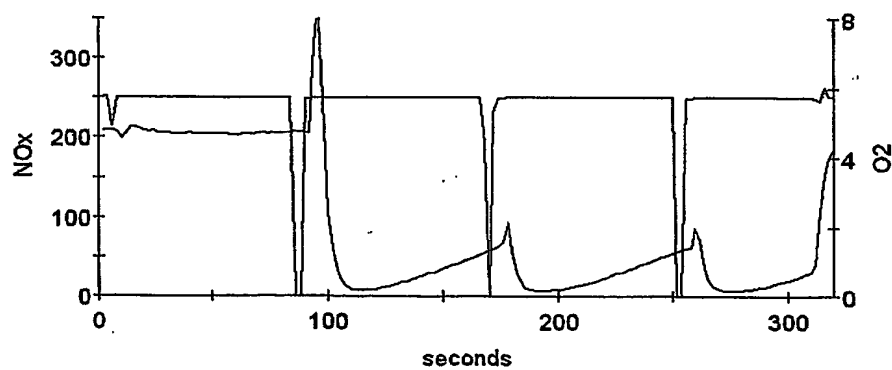
Figur 1



Figur 2

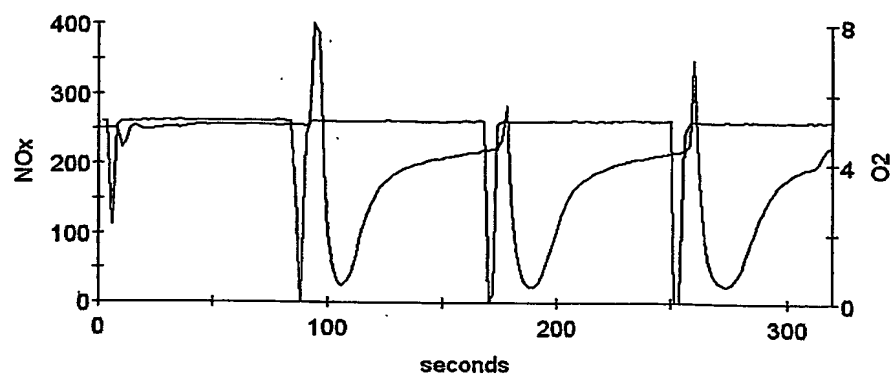


Figur 3



Figur 4





Figur 5